WO 2004/015408 PCT/EP2003/006715

#### VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PH-SONDEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer pH-Sonde.

Derartige Sonden können beispielsweise pH-Messsonden zur Messung des pH-Wertes einer Flüssigkeit oder von Lebensmitteln,

wie z.B. Fleisch, sein und beispielsweise in tragbaren Messgeräten eingebaut sein. In der einfachsten Ausgestaltung weisen solche Messsonden zwei in einem Gehäuse angeordnete Elektroden auf. Üblicherweise ist zwischen der ersten Elektrode und dem Gehäuse eine Kammer gebildet, in der eine, beispielsweise aus einem Polymerprotolytgel ausgebildete, zweite Elektrode untergebracht ist.

Bei der Herstellung solcher Messsonden kommt es darauf an, dass die innere Elektrode hochohmig gegenüber der äußeren Elektrode ist und dass möglichst kein Flüssigkeitsaustausch der Messflüssigkeit der ersten Elektrode gegenüber der Messflüssigkeit der zweiten Elektrode stattfinden kann. Für solche Polymerelektrolyt-Messsonden sind im wesentlichen zwei unterschiedliche Konstruktionen bekannt: Einerseits gibt es Messsonden, die vollständig aus Glas sind, andererseits existieren auch Messsonden aus Kunststoff, bei der aber die innere Elektrode in einem Glasröhrchen angeordnet ist. Der Aufbau und die Funktionsweise dieser wird nachfolgend kurz erläutert.

30

35

20

25

Bei der Herstellung von Glaselektroden werden zunächst zwei Elektrodenkammern durch Glasbläserei hergestellt, wobei die innere Elektrode durch eine pH-Glasmembran verschlossen ist und die äußere Elektrode in einer Elektrodenkammer angeordnet ist, die auf das verschlossene Ende der inneren Elektrode aufgeschmolzen wird. Dadurch entsteht gewissermaßen ein doppelwandig ausgebildeter Glasbecher.

In die Kammer der inneren Elektrode wird flüssiges Elektrolyt eingegossen. Die innere Kammer wird mit einem Schaumstoffzylinder verschlossen und durch den Schaumstoffzylinder, der als Pfropfen die innere Kammer verschließt, wird ein Silberdraht gestochen und bis zum Elektrodenboden geschoben. Zur weiteren Abdichtung der inneren Kammer wird Silikon in den hinteren Bereich des Glasröhrchens eingespritzt. Die so vormontierten Messsonden müssen anschließend ein paar Stunden aushärten, um den Silberdraht in der inneren Kammer zu fixieren.

Der Silberdraht der inneren Elektrode wird nun mit einer Koaxialleitung verbunden, wobei aus Schirmungsgründen darauf
geachtet werden muss, dass das verlötete Ende des Silberdrahtes zusammen mit der inneren Isolierung der Koaxialleitung in
das Glasröhrchen der inneren Elektrode eintaucht. Da aufgrund
des geringen Durchmessers des Glasröhrchens in seinem Innenraum nicht gelötet werden kann, muss typischerweise in das
aus dem Glasröhrchen herausragende Ende des Silberdrahtes eine Wendel in Form einer mechanischen Feder oder Spirale gewickelt werden. Nach dem Löten wird dieses, das Ende des Silberdrahtes bildende Wendel beim Einschieben einer Isolation
durch die Isolation zusammengedrückt.

25

30

20

10

Die Kammer der äußeren Elektrode wird in gleicher Weise mit einem Schaumstoff verschlossen und über ein Silikonmaterial abgedichtet. Für die Zugentlastung des Elektrodenstiftes wird eine Kunststoffkappe auf das Ende der Sonde geschoben und mit einem Kleber, typischerweise einem 2-Komponenten Epoxydharz, vergossen. Unter Vakuum wird in die äußere Kammer der Messsonde ein Polymerelektrolyt gefüllt.

Die Fertigung solcher Glaselektroden ist aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Herstellungsschritte außerordentlich aufwendig. Erschwerend kommt hinzu, dass aufgrund des Materials der Glaselektrode sowie des geringen zur Verfügung ste-

WO 2004/015408 PCT/EP2003/006715

henden Raumes während der Montage der Glaselektroden sehr viele komplizierte Fertigungsschritte erforderlich sind, die eine automatisierte Fertigung mit einer zufrieden stellenden Ausbeute kaum zulassen. Problematisch ist hier insbesondere die Verwendung der Glasröhrchen, da die Montage der unterschiedlichen Komponenten häufig innerhalb der bruchempfindlichen Glaselektroden oder zumindest in deren unmittelbarer Nähe stattfindet. Dies verhindert in den häufigsten Fällen den Einsatz von Fertigungsmaschinen zur Automatisierung des Herstellungsprozesses. Das bedeutet jedoch gleichermaßen, dass aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Fertigungsprozesse und der Notwendigkeit, diese weitestgehend manuell vorzunehmen, die entsprechenden Glasmesssonden sehr teuer in der Herstellung sind.

15

10

Mithin besteht somit der Bedarf, Messsonden für Messgeräte bereitzustellen, die ohne Einschränkung ihrer Funktionalität konstruktiv einfacher und damit kostengünstiger in der Herstellung sind.

20

Sehr viel einfacher als die eben beschriebenen Messsonden aus Glas lassen sich Kunststoffmesssonden herstellen. Der Aufbau einer solchen Kunststoffmesssonde ist beispielsweise in dem deutschen Patent DE 100 04 583 C2 beschrieben.

. 25

Grundsätzlich sind für die Herstellung solcher Kunststoffsonden im wesentlichen die gleichen Herstellungsschritte wie zur Herstellung einer Messsonde aus Glas erforderlich. Da hier einerseits die teure Glasbläserei zur Herstellung der Glasummantelung der Elektrode entfallen kann, können einige Herstellungsschritte durch Automation vereinfacht werden. Nichts desto Trotz ist es auch hier erforderlich, eine Vielzahl von Herstellungsschritten manuell vorzunehmen, die die Kunststoffmesssonde unerwünschterweise verteuern.

35

Wie bereits in der DE 100 04 583 C2 beschrieben sind Kunststoffsonden gegenüber Glassonden sehr viel robuster, jedoch

WO 2004/015408 PCT/EP2003/006715

sind sie insbesondere in Axialrichtung sehr stoßempfindlich. Darüber hinaus ist es insbesondere für die Wirtschaftlichkeit einer Messsonde erforderlich, dass von Zeit zu Zeit die Elektrolytflüssigkeit im Inneren der Messsonde nachgefüllt wird oder ausgetauscht wird. Dies ist allerdings bei Messsonden aus Kunststoff nicht oder wenig zufriedenstellend möglich. Darüber hinaus zeichnen sich Glasmesssonden gegenüber Kunststoffmesssonden dadurch aus, dass sie auch dann verwendet werden können, wenn hohe hygienische Anforderungen erfüllt werden müssen oder wenn beispielsweise das Messmedium eine sehr hohe Temperatur aufweist. In beiden Fällen eignen sich Glassonden wegen der geringen Ausgasung von Fremdstoffen und wegen der hohen thermischen Stabilität sehr viel besser als Kunststoffmesssonden.

15

20

10

Ausgehend davon liegt der vorliegenden Erfindung daher die Aufgabe zugrunde, hochwertige Messsonden möglichst ohne Verwendung von Klebe- und Vergussvorgänge herzustellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein möglichst einfaches, weitestgehend automatisierbares Verfahren zur Herstellung hochwertiger Sonden bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung einer Messsonde zu schaffen, durch welches es möglich ist, dass die Messsonde nach der Herstellung wieder geöffnet werden kann.

Diese Aufgaben werden erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur Herstellung einer Messsonde mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst.

30

25

Demgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung einer Messsonde, insbesondere einer pH-Messsonde, bestehend aus einem Gehäuse sowie zwei Elektroden mit den folgenden Verfahrensschritten vorgesehen:

35 (a) zur Bildung einer Aufnahmevorrichtung wird ein Kunststoff umspritzter Elektrodendraht, der beidseitig aus der Aufnahmevorrichtung herausragt, bereitgestellt, der Elektro-

10

15

20

dendraht wird mit seinem ersten Ende an der Aufnahmevorrichtung fixiert, zur Bildung der ersten Elektrode wird
ein Glasröhrchen über ein zweites Ende des Elektrodendrahtes geschoben, bis das Glasröhrchen in Anlage mit einer Aussparung der Aufnahmevorrichtung gelangt, Glasröhrchen und Aufnahmevorrichtung werden miteinander befestigt;

- (b) zur Bildung einer Bodenplatte, die eine Ausnehmung in Gestalt der Aufnahmevorrichtung aufweist, wird ein weiterer Kunststoff umspritzter Elektrodendraht, der beidseitig aus der Bodenplatte herausragt, bereitgestellt, der weitere Elektrodendraht wird mit seinem aus der Bodenplatte herausragenden Ende an der Bodenplatte fixiert;
- (c) Eine Ummantelung mit einem erster Öffnung in Gestalt der Bodenplatte und einer zweiten Öffnung in Gestalt des Glasröhrchens wird bereitgestellt, zur Bildung des Gehäuses werden Ummantelung und Bodenplatte miteinander verschlossen;
- (d) Das Glasröhrchen wird durch die Ausnehmung in der Bodenplatte geschoben, bis das Glasröhrchen aus einer Öffnung der Ummantelung herausragt und die Aufnahmevorrichtung in Anlage mit der Bodenplatte gelangt.

Die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Idee besteht

darin, den Silberdraht für die innere Elektrode direkt, d. h.
ohne ein zusätzliches Verlöten und ohne Bereitstellung einer
zusätzlichen Leitung, direkt vom Inneren des Glasröhrchens
nach außen zu führen und dort zu fixieren. Der Silberdraht
wird dann so bearbeitet, dass er gleichermaßen den Außenkontakt der Messelektrode bildet. Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass ein aufwendiges Verlöten einer von außen zugeführten Leitung und ein Verdrillen des Silberdrahtes nicht mehr erforderlich ist. Jede
Kammer für eine Elektrode wird vorteilhafterweise separat
hergestellt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ferner
ein sehr hochwertiger Kontakt bereitgestellt, für den im Ver-

gleich zu bekannten Herstellungsverfahren deutlich weniger Arbeitsschritte erforderlich sind.

Für eine Endmontage ist es dann nur noch erforderlich, dass die beiden Elektroden ineinander geschoben und durch ein Elektrolyt aufgefüllt werden.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung sind den Unteransprüchen sowie der Beschreibung unter Bezugnahme auf die Zeichnung entnehmbar.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der in den Figuren der Zeichnung angegebenen Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigt dabei:

15

- Figur 1 eine schematische Querschnittsdarstellung eines ersten Messmoduls;
- Figur 2 anhand von Teilbildern (1) (10) ein erstes erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Messmoduls entsprechend Figur 1;
  - Figur 3 eine schematische Querschnittsdarstellung eines zweiten Messmoduls;

25

- Figur 4 anhand von Teilbildern (1) (4) ein zweites erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Messmoduls entsprechend Figur 3.
- In allen Figuren der Zeichnung sind gleiche bzw. funktionsgleiche Elemente - sofern nichts anderes angegeben ist - mit gleichen Bezugszeichen versehen worden.
- Figur 1 zeigt in einer schematischen Querschnittsdarstellung 35 eine mit Bezugszeichen 1 bezeichnete Messvorrichtung. Die Messvorrichtung 1 ist hier als pH-Messmodul zur Messung des pH-Wertes von Flüssigkeiten, Lebensmitteln, Abwässern und

dergleichen ausgebildet. Das Messmodul 1 kann Bestandteil eines in Figur 1 nicht dargestellten Messgerätes sein oder das Messgerät selbst sein. Das Messmodul 1 weist eine langgestreckte erste Elektrode 2 und ein die erste Elektrode 2 wenigstens teilweise umgebendes Gehäuse 3 auf. Eine Messspitze 4 der ersten Elektrode ragt aus einer eigens dafür vorgesehenen Öffnung 5 am oberen Ende 6 des Gehäuses 3 heraus.

Das Gehäuse 3 setzt sich aus einer Ummantelung 11 sowie einer
Bodenplatte (Trägerplatte) 12 zusammen. Ummantelung 11 und
Bodenplatte 12 bestehen vorzugsweise aus einem mehr oder weniger elastischen Kunststoff. Das Gehäuse 3 ist, mit Ausnahme eines nicht dargestellten Einlasses für die Messflüssigkeit und der Öffnung 5, nach außen hin dicht verschlossen. Zusätzlich oder alternativ kann das Gehäuse 3 an seinem oberen Ende 6 eine ebenfalls nicht dargestellte Schutzhülle aufweisen, welche das Messmoduls 1 nach außen hin, beispielsweise gegen mechanische Belastung, Feuchtigkeit oder dergleichen, schützt.

20

30

Die erste Elektrode 2 enthält einen Silberdraht 7, der in einer vorteilhaften Ausgestaltung teilvergoldet ist, sowie eine Ummantelung aus Glas, die zumindest im Bereich der Messspitze 4 ein den Silberdraht 7 umgebendes Glasröhrchen 8 bildet. Das Glasröhrchen 8 enthält eine gängige Elektrolytflüssigkeit und ist nach außen hin abgedichtet. Die erste Elektrode 2 ist an ihrem zur Bodenplatte 12 gerichteten Ende 13 beispielsweise durch Einkleben in die Bodenplatte 12 mit dieser fest verbunden, während ihr anderes Ende im Bereich der Messspitze 4 aus der Ummantelung 11 herausragt.

Die Bereiche zwischen der ersten Elektrode 2 und dem Gehäuse 3 definieren eine Kammer 14. Das Messmodul 1 weist ferner eine zweite, als Silberelektrode ausgebildet Elektrode 15 auf, die mit der Bodenplatte 12 verbunden ist und die in die Kammer 14 hineinragt. Die Kammer 14 ist vorteilhafterweise mit einer Polymerprotolytlösung gefüllt. Die erste Elektrode 2

bildet somit die innere Elektrode und die zweite Elektrode 15 die äußere Elektrode. Der Silberdraht 7 der inneren Elektrode 2 ist somit in einer inneren Kammer 16 und die äußere Elektrode 15 in einer äußeren Kammer 14 angeordnet.

5

Die Bodenplatte 12 weist eine Aussparung 17 auf, die der Aufnahme der ersten Elektrode 2 dient. Dabei ist das Ende 13 der ersten Elektrode 2 mehr oder weniger formschlüssig in diese Aussparung 17 eingefügt und durch geeignete Mittel, beispielsweise Dichtringe, Einrastvorrichtungen, Klebstoffe, etc., fixiert.

Die Bodenplatte 12 weist ferner an ihrer Außenseite elektrische Kontaktflächen 18, 19 auf. Die erste und die zweite 5 Elektrode 2, 15 sind mit diesen Kontakten 18, 19 elektrisch leitend verbunden.

Zusätzlich weist das Gehäuse 3 an seinem oberen Ende 6
Schutzstege 20 zum Schutz der Messspitze 4 auf. Die Messspit20 ze 4 kann aus diesem Grunde abgerundet sein. Das Messmodul 1
ist hier besonders gut für Messungen in Flüssigkeiten geeignet und findet daher vorteilhaft Verwendung in Labormessgeräten.

Zusätzlich ist in Figur 1 ein zur Messspitze 4 hin spitz zulaufendes Röhrchen 50 vorgesehen, welches einerends mit der Bodenplatte 12 fest verbunden ist und welches andererends im Bereich 6 aus dem Gehäuse 3 herausragt. Dieses spitze Röhrchen 50, welches typischerweise aus rostfreien Stahl besteht, enthält einen Temperatursensor und dient der Temperaturbestimmung des Messguts.

Ein Messmodul 1 gemäß Figur 1 funktioniert wie folgt:

Für eine Messung wird die Messsonde 1 in ein nicht dargestelltes Messgut eingebracht. Mittels geeigneter, hier nicht näher dargestellter Maßnahmen, beispielsweise einem Diaphrag-

20

25

30

35

ma im Öffnungsbereich des Messmoduls 1, gelangt Flüssigkeit des Messguts in den Bereich zwischen der ersten und der zweiten Elektrode 2, 15. Je nach pH-Wert des zu messenden Messgutes entsteht ein Potentialgefälle zwischen den beiden Elektroden 2, 15, welches an den Kontakten 18, 19 abgreifbar ist. Die so abgegriffene Spannung ist ein Maß für den pH-Wert.

Nachfolgend wird anhand von Teilbildern (1) - (10) der Figur 2 ein vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung des pH
Messmoduls 1 entsprechend Figur 1 beschrieben. Die nachfolgende Nummerierung entspricht den entsprechenden Teilbildern in Figur 2:

- 1. Ein Silberdraht 7, der in einem hinteren Bereich 7' vergoldet ist, wird bereitgestellt. Der vergoldete Bereich 7' des Silberdrahtes 7 wird abgewinkelt. Der teilvergoldete Silberdraht 7 wird mit der vergoldeten Seite nach außen in ein (nicht dargestelltes) Werkzeug gelegt und mit einem Kunststoffmaterial umspritzt, so dass die Aufnahmevorrichtung 23 gebildet wird.
  - 2. Die Aufnahmevorrichtung 23 wird anschließend in ein weiteres Werkzeug zur Erzeugung von Dichtungen 41, 42, 43 eingelegt. Zu diesem Zweck weist die Aufnahmevorrichtung 23 an ihrer Außenfläche Nuten 40 auf. In diese Nuten 40 wird ein Elastomer zur Bildung von Dichtnasen 41 eingespritzt. Die Aufnahmevorrichtung 23 weist ferner eine zentrische Aussparung 26 auf, aus der der Silberdraht 7 herausragt. Im Bereich der Aussparung 26 sowie am oberen Ende der Aussparung 26 wird ebenfalls ein Elastomer zur Bildung eines Gummipuffers 42 sowie einer Innendichtung 43 eingespritzt.
- 3. Die Aufnahmevorrichtung 23 weist ferner an ihrem der Aussparung 26 gegenüberliegenden Ende eine an der Außenfläche der Aufnahmevorrichtung 23 verlaufende Nut 44 auf. In diesem Bereich der Aufnahmevorrichtung 23 ist

10

außerdem eine durchgehende Querbohrung 45 vorgesehen. Zur Fixierung des Silberdrahtes 7 wird dieser mit seinem Bereich 7' durch die Querbohrung 45 geschoben und festgezogen, so dass der Draht 7' fest in der Nut 44 anliegt.

- 4. Ein überstehendes Ende des Silberdrahtes 7', welches aus der Querbohrung 45 herausragt, wird abgeschnitten. Der aus der Aussparung 26 herausragende Bereich 7'' des Silberdrahtes 7 wird vorzugsweise 20 Minuten lang chloriert.
- 5. Ein Glasröhrchen 8 zur Bildung der ersten Elektrode 2
  wird bereitgestellt. In das Glasröhrchen 8 wird zunächst
  eine Elektrolytflüssigkeit gefüllt. Anschließend wird
  das Glasröhrchen 8 mit seinem nach einer Seite offenen
  Ende in die Aussparung 26 der Aufnahmevorrichtung 23 geschoben. Über die Innendichtung 43 sowie den Gummipuffer
  42 werden das Glasröhrchen 8 und die Aufnahmevorrichtung
  23 gegeneinander fixiert und die gesamte Anordnung nach
  außen hin abgedichtet. Der Silberdraht 7 wird dabei in
  die innere Kammer 16 des Glasröhrchens 8 mit der darin
  enthaltenen Elektrolytflüssigkeit geschoben.
- 6. Der Silberdraht 15 der zweiten Elektrode 15 sowie ein Edelstahlrohr 50 für den Temperatursensor werden in ein weiteres Werkzeug eingelegt und mit einem Kunststoff geeignet umspritzt. Dabei wird die Bodenplatte 12 gebildet. Nach dem Umspritzen ragen der Silberstift 15 sowie das Edelstahlrohr 50 aus der Bodenplatte 12 heraus. Anschließend wird der Silberdraht 15 mit seinem aus der Bodenplatte 12 herausragenden Ende 15' chloriert.
- Das Edelrohr 50 ist zusätzlich oder alternativ an seiner 35 Außenfläche mit einem Kunststoff 51 überzogen.

7. Zur Bildung des Temperatursensors wird eine gängige Wärmeleitpaste in eine Spitze des Edelstahlrohres 50 gefüllt. Anschließend wird ein doppeladriger NTC-Draht 52 (negativer Temperaturkoeffizient) in das Innere des Edelstahlröhrchens 50 eingeführt. Die beiden Enden des NTC-Drahtes 52 ragen auf der Seite der Bodenplatte 12 aus dem Röhrchen 50 heraus. Im Bereich der Bodenplatte 12 wird eine Kontaktplatte 53 durch Umspritzen erzeugt. Zu diesem Zweck weist die Bodenplatte 12 vorteilhafterweise eine Ausnehmung 54 auf, in die die Kontaktplatte 53 fest eingesteckt oder eingerastet wird. Die Kontaktplatte 53 seist zwei durch die Kontaktplatte 53 durchgehende Kontaktstifte 55 auf, die in einem dem Edelstahlrohr 50 zugewandten Bereich mit den aus diesem herausragenden NTC-Drahtenden 52 verlötet sind.

Der Silberdraht 15 der zweiten Elektrode 15 wird an seinem aus der Bodenplatte 12 herausragenden Ende in einer eigens in der Bodenplatte 12 vorgesehenen Aufnahmevorrichtung 56, beispielsweise eine Öse, eingefädelt. Der Silberdraht 15 ist dort somit fest fixiert. Außerdem bildet der Silberdraht 15 dort eine Kontaktfläche 19. Das überstehende Ende des Silberdrahtes 15 wird wiederum abgeschnitten.

25

30

35

20

5

10

. 15

8. Die Ummantelung 11 der Messsonde 1 wird in einem geeignet ausgebildeten Werkzeug durch Umspritzen hergestellt.

Anschließend wird die Bodenplatte 12 mit dem Temperatursensor sowie der zweiten Elektrode 15 in das Innere 14 der Ummantelung 11 geschoben. Das nach außen hin offene Ende der Ummantelung 11 wird anschließend mit den entsprechenden Bereichen der Bodenplatte 12, beispielsweise mittels Ultraschall, verschweißt und so verschlossen.

Vorteilhafterweise ist hier eine doppelte Schweißnaht 57, 58 vorgesehen, die ein späteres Herausfließen der Polymerprotolytflüssigkeit verhindern soll. In den vergrößerten Teilansichten (8a) - (8c) ist ein entsprechen-

des Schweißverfahren zur Herstellung der beiden Schweißnähte 57, 58 anhand von drei Schritten verdeutlicht.

Alternativ wären selbstverständlich auch andere Verbindungsmöglichkeit - wie zum eine Einrastverbindung, ein Gewinde oder dergleichen - denkbar, wenngleich das Ultraschallverschweißen gepaart mit einer doppelten Schweißnaht 57, 58 (siehe (8a) -(8c)) ein besonders bevorzugtes Verfahren ist.

10

15

20

25

30

5

- 9. Die Bodenplatte 12 weist eine Öffnung 17 auf, durch die die erste Elektrode 2 durchsteckbar und die Aufnahmevorrichtung 23 formschlüssig einlegbar ist. Die Elektrode 2 samt Aufnahmevorrichtung 23 wird dabei durch diese Öffnung 17 durchgeschoben, bis die erste Elektrode 2 am anderen Ende des Gehäuses 3 aus der Öffnung 5 der Ummantelung 11 herausragt. Die in den Außennuten 40 der Aufnahmevorrichtung 23 angeordneten Gumminasen 41 gewährleisten ein Abdichten und Fixieren der ersten Elektrode 2 bzw. der Aufnahmevorrichtung 23 in der dafür vorgesehenen Ausnehmung 17 der Bodenplatte 12.
- 10. Nach dem Einschieben der ersten Elektrode 2 samt Bodenplatte 12 ergibt sich in einem äußeren Bereich der Ausnehmung 17 eine zwischen der Aufnahmevorrichtung 23 und der Bodenplatte 12 gebildete Nut 60. In diese Nut 60 wird zunächst ein O-Ring 61 zur Abdichtung eingelegt. Anschließend wird eine Fixierschraube 62 in ein eigens in der Bodenplatte 12 oder der Aufnahmevorrichtung 23 vorgesehenes Gewinde eingedreht. Alternativ wäre es auch denkbar, statt einer Stellschraube 62 ein anderes Verschlussmittel, beispielsweise ein Einrastmittel, vorzusehen.
- 35 11. Abschließend wird durch eine eigens zu diesem Zweck im Gehäuse 3 des Messmoduls 1 vorgesehene Öffnung (in Figur

2 nicht dargestellt) die Polymerprotolytlösung in die äußere Kammer 14 eingefüllt.

Figur 3 zeigt ein zweites Beispiel eines erfindungsgemäß hergestellten Messmoduls 1. Im Unterschied zum Ausführungsbeispiel in Figur 1 zeichnet sich das Messmodul 1 in Figur 3 durch einen einfacheren, konstruktiv kompakteren Aufbau aus. Im Bereich der Bodenplatte 12 ist die Dichtvorrichtung weniger aufwendig ausgestaltet. Hier ist lediglich eine Einrastvorrichtung vorgesehen.

Ferner wurde auf einen Temperatursensor 50 verzichtet.

Darüber hinaus weist das Gehäuse 3 auch keine Schutzstege 20
zum Schutz der Messspitze 4 auf. Die Messspitze 4 ist hier
zum vorderen Ende 6 hin spitz zulaufend ausgebildet und ist
damit geeignet zum Einstechen in ein festes Messgut, zum Beispiel Fleisch.

20 Vorteilhafterweise ist das Messmodul 1 aus Stabilitäts-, Dichte- und Hygienegründen mit einer nicht dargestellten elastischen Schutzhülle ausgestattet.

Figur 4 zeigt anhand von Teilbildern (1) - (4) ein zweites erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung eines Messmoduls 1 entsprechend Figur 3. Das Verfahren zur Herstellung des Messmoduls 1 entspricht hier im wesentlichen dem anhand von Figur 2 beschriebenen Verfahren. Daher wurden in Figur 4 lediglich einige Prozessschritte exemplarisch herausgegriffen:

Die Verfahrensschritte (1) - (4) unterscheiden sich von den Schritten (1) - (5) im wesentlichen dadurch, dass die Aufnahmevorrichtung 23 in Figur 4 sehr viel einfacher ausgebildet ist. Insbesondere fehlen hier die Dichtnasen 41, der Gummipuffer 42 sowie die Innendichtung 43. In die Nut 40 ist hier lediglich ein einfacher O-Ring 46 vorgesehen. Dafür ist die Aufnahmevorrichtung 23 elastisch ausgebildet. Beim Einschie-

ben des Glasröhrchen 8 in die Ausnehmung 26 kommt es somit zu Reibungskräfte, über die das Glasröhrchen 8 und die Ausnehmung 26 gegeneinander fixiert werden.

5 Im Unterschied zu Figur 2 wird hier auf die Herstellung des Temperatursensors 50 (Schritte (6) und (7)) verzichtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass durch das neue Verfahren auf sehr viel einfachere Weise ein Messmodul 1 herstellbar ist, bei dem trotz weitergehender Automatisierung des Herstellungsprozesses die bisherige Problematik der Bruchgefahr des Glasröhrchens 50 während der Herstellung minimiert werden konnte.

Die vorliegende Erfindung wurde anhand der vorstehenden Ausführungsbeispiele so dargestellt, um das Prinzip der Erfindung und dessen praktische Anwendung bestmöglichst darzulegen, jedoch lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren selbstverständlich geeignet abwandeln.

## Bezugszeichenliste

5	1	Messvorrichtung, Messmodul, Messgerät, pH-					
5	2	Messsonde					
	3	erste Elektrode					
	4	Gehäuse					
	<u> </u>	Messspitze					
10	5	Öffnung					
10	6	oberes Ende des Gehäuses					
	7,7',7''	Silberdraht					
	8	Glasröhrchen					
	11	Ummantelung					
15	12	Bodenplatte, Trägerplatte					
	13	Ende der ersten Elektrode					
	14	(äußere) Kammer					
	15,15'	zweite Elektrode, Silberelektrode					
	16	(innere) Kammer					
20	17	Öffnung, Aussparung					
	18, 19	Kontaktflächen					
	20	Schutzstege					
	23	Aufnahmevorrichtung					
	26	Aussparung					
25							
	40	Nut					
	41	Dichtnase					
	42	Gummipuffer					
	43	Innendichtung					
30	44	Nut					
	45	Querbohrung					
	46	O-Ring					
	50	Röhrchen für den Temperatursensor					
35	51	Kunststoff					
	52	NTC-Draht					
	53	Kontaktplatte					

		16				
	54	Ausnehmung				
	55	Kontaktstifte				
	56	Aufnahmevorrichtung				
	57, 58	Schweißnähte				
5	59	Einrastvorrichtung				

Fixierschraube, Stellschraube

Nut

0-Ring

PCT/EP2003/006715

10

60

61

62

WO 2004/015408

15

20

25

30

#### Patentansprüche:

- 1. Verfahren zur Herstellung einer Messsonde (1), insbesondere einer pH-Messsonde, bestehend aus einem Gehäuse (3) sowie zwei Elektroden (2, 15) mit den Verfahrensschritten:
  - (a) zur Bildung einer Aufnahmevorrichtung (23) wird ein Kunststoff umspritzter Elektrodendraht (7), der beidseitig aus der Aufnahmevorrichtung (23) herausragt, bereitgestellt,
    - der Elektrodendraht (7) wird mit seinem ersten Ende
       (7') an der Aufnahmevorrichtung (23) fixiert,
    - zur Bildung der ersten Elektrode (2) wird ein Glasröhrchen (8) über ein zweites Ende (7'') des Elektrodendrahtes (7) geschoben, bis das Glasröhrchen (8) in Anlage mit einer Aussparung (26) der Aufnahmevorrichtung (23) gelangt,
    - Glasröhrchen (8) und Aufnahmevorrichtung (23) werden miteinander befestigt;
  - (b) zur Bildung einer Bodenplatte (12), die eine Ausnehmung (17) in Gestalt der Aufnahmevorrichtung (23) aufweist, wird ein weiterer Kunststoff umspritzter Elektrodendraht (15), der beidseitig aus der Bodenplatte (12) herausragt, bereitgestellt,
    - der weitere Elektrodendraht (15) wird mit seinem aus der Bodenplatte (12) herausragenden Ende (15') an der Bodenplatte (12) fixiert;
  - (c) Eine Ummantelung (11) mit einem erster Öffnung in Gestalt der Bodenplatte (12) und einer zweiten Öffnung (5) in Gestalt des Glasröhrchens (8) wird bereitgestellt,
- zur Bildung des Gehäuses (3) werden Ummantelung (11)
   und Bodenplatte (12) miteinander verschlossen;

- (d) Das Glasröhrchen (8) wird durch die Ausnehmung (17) in der Bodenplatte (12) geschoben, bis das Glasröhrchen (8) aus einer Öffnung (5) der Ummantelung (11) herausragt und die Aufnahmevorrichtung (23) in Anlage mit der Bodenplatte (12) gelangt.
- Verfahren nach Anspruch,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass zur Fixierung des Elektrodendrahtes (7) dieser mit seinem ersten Ende (7') durch eine in der Aufnahmevorrichtung (23) vorgesehenen Querbohrung (45) geschoben, festgezogen und ein aus der Querbohrung (45) herausragendes Ende (7') abgeschnitten wird.
- 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Fixierung des Elektrodendrahtes (7, 15) dieser mit seinem ersten Ende (7', 15') in einer eigens in der Bodenplatte (12) und/oder in der Aufnahmevorrichtung (23) vorgesehenen Aufnahmemitteln (56), beispielsweise einer Öse (56), eingefädelt und festgezogen und ein überstehendes Ende abgeschnitten wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
   dadurch gekennzeichnet,
   dass das Verschließen von Ummantelung (11) und Bodenplatte (12) mittels Ultraschall-Schweißen erfolgt.
  - 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass eine doppelte Schweißnaht (57, 58) hergestellt wird.
  - 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- dass nach dem Verschließen von Bodenplatte (12) und Ummantelung (11) eine Elektrolyt-Flüssigkeit, insbesondere eine Polymerprotolytlösung, in das Gehäuse (3) gefüllt wird.

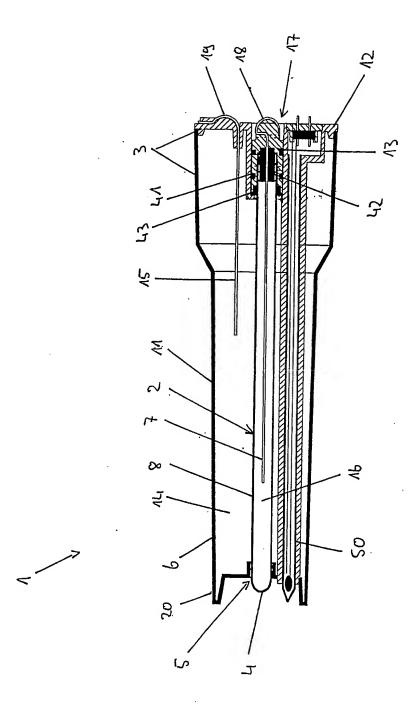
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
  dadurch gekennzeichnet,
  dass zur Bildung der ersten Elektrode (2, 47) eine Elektrolyt-Flüssigkeit, insbesondere eine Polymerprotolytlösung, in
  das Glasröhrchen (32) gefüllt wird.
  - 8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- dass die Aufnahmevorrichtung (23) an ihrem der Aussparung (26) gegenüberliegenden Ende eine an seiner Außenfläche verlaufende Nut (44) aufweist, in die der Elektrodendraht (7) eingelegt wird.
- 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
   dass die Aufnahmevorrichtung (23) Außennuten (40) und/oder Innennuten aufweist, in die ein Elastomer zur Erzeugung von Gumminasen (41, 43) zum Abdichten und Fixieren der ersten
   20 Elektrode (2) eingespritzt wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufnahmevorrichtung (23) eine zentrische Ausnehmung
   (26) aufweist, in die ein Elastomer zur Erzeugung eines Gummipuffers (42) zum Abpuffern und Abdichten der ersten Elektrode (2) eingespritzt wird.
- 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
  30 dadurch gekennzeichnet,
  dass eine zwischen Aufnahmevorrichtung (23) und Bodenplatte
  (12) gebildete Nut (60) durch einen O-Ring (61) abgedichtet
  wird und durch eine Fixierschraube (62) oder ein Einrastmittel verschlossen wird.
  - 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass zur Fixierung der ersten Elektrode (2) und/oder der zweiten Elektrode (15) diese am Gehäuse (3) angeklebt, angeschweißt oder mit dem Gehäuse (3) umspritzt werden.

- 13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung eines Temperatursensors in der Bodenplatte (12) ein Röhrchen (50) mit Kunststoff (51) überzogen wird, eine Wärmeleitpaste in eine Spitze des Röhrchen (50) gefüllt wird und anschließend ein doppeladriger Draht (52), vorzugsweise ein NTC-Draht (52), in das Innere des Röhrchen (50) eingeführt wird, wobei die beiden aus dem Röhrchen (50) herausragenden Enden des Drahtes (52) mit Kontaktstiften (55) verlötet werden.
- 14. Verfahren nach Anspruch 13,
  d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
  dass im Bereich der Bodenplatte (12) eine Ausnehmung (54) zur
  Aufnahme einer Kontaktplatte (53) vorgesehen ist und die Kontaktstifte (55) in die in der Ausnehmung (54) angeordneten
  Kontaktplatte (53) gesteckt werden.
  - 15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
- 25 dass die innerhalb des Gehäuses (3) angeordneten Teile (7'') des Elektrodendrahtes (7, 15) zumindest teilweise chloriert werden.
- 16. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
  30 dadurch gekennzeichnet,
  dass die von außerhalb des Gehäuses (3) zugänglichen Teile
  (7', 15') des Elektrodendrahtes (7, 15) zumindest teilweise
  vergoldet werden.
- 35 17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

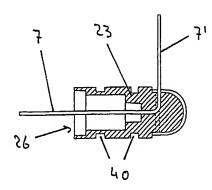
dass die Bodenplatte (12) und/oder die Ummantelung (11) und/oder die Aufnahmevorrichtung (23) durch Einlegen in ein Werkzeug und durch Umspritzen mit Kunststoff hergestellt werden.

5

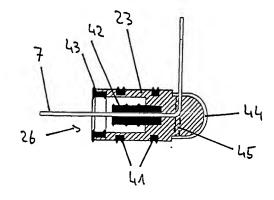


tighr /

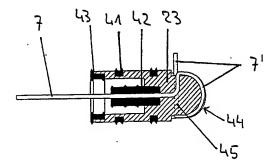




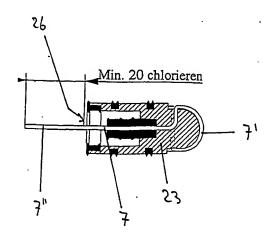
(5)



(3)

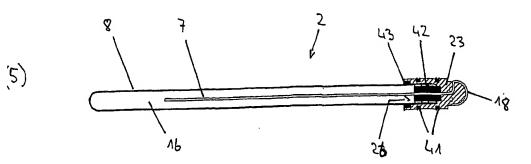


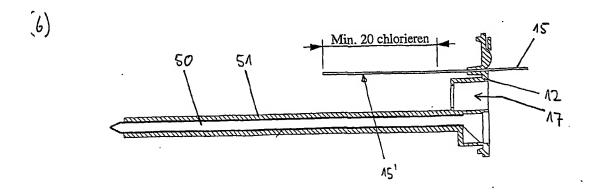
(4)

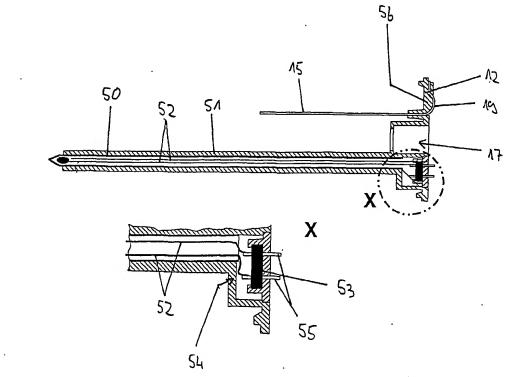


Figur 2

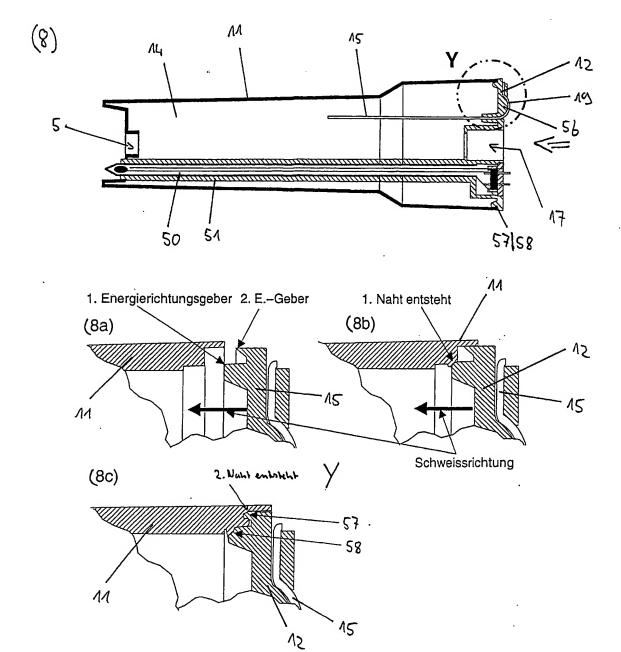
(7)



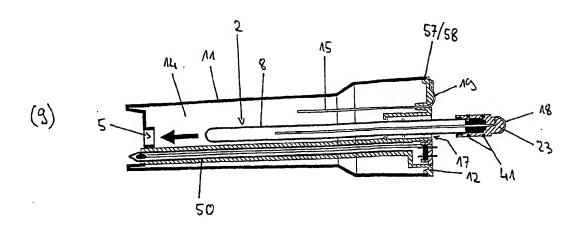


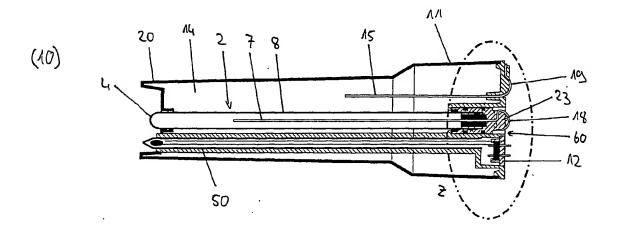


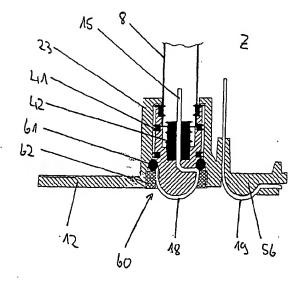
Figur 2



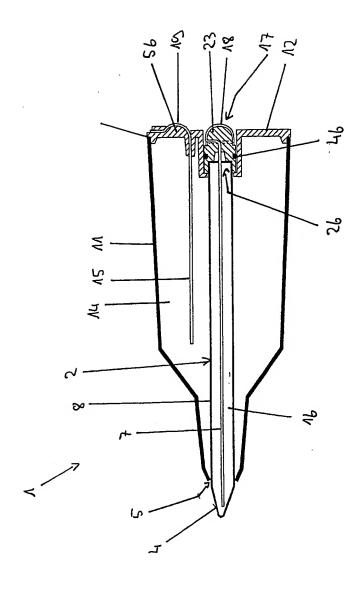
Figur 2





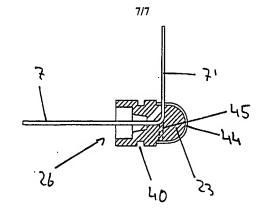


Figur 2

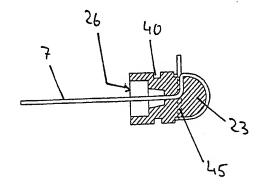


tigue 2

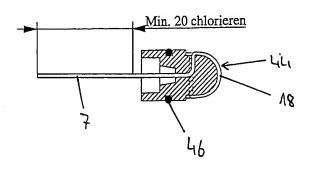
(1)



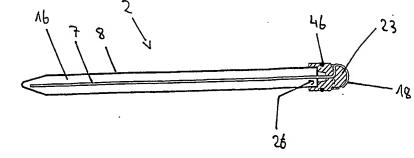
(5)



(3)



(4)



Figur 4

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No

		PCT/EP 03	3/06715
A. CLASSI	FICATION OF SUBJECT MATTER G01N27/30		
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC	
	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classification G01N	on symbols)	
Documente	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch decuments are included in the fields	
Documenta	non searched billet than minimum documentation to the extent lital s	uch documents are included in the heras s	earched
Electronic d	ala base consulted during the international search (name of data bar	se and, where practical, search terms use	d)
EPO-In	ternal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 04 583 A (TESTO GMBH & CO 16 August 2001 (2001-08-16)	KG)	1-17
	cited in the application abstract column 3, line 29 -column 4, line figure 1	62;	
A	EP 0 247 535 A (HAAF DIETER ;RUSS THIMOTY H (DE)) 2 December 1987 (1987-12-02) abstract page 5, line 17 - line 35; figure	1-17	
A	US 4 783 250 A (PONS B STANLEY E 8 November 1988 (1988-11-08) abstract column 7, line 47 -column 8, line figure 1	T AL)	1-17
		1	4. 00
	<u> </u>	-/	· .
X Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed	in annex.
"A" docume consid "E" earlier of filing of "L" docume which	ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance cocument but published on or after the international later than the common through the common department which may throw doubts on priority claim(s) or is ched to establish the publication date of another	*T* later document published after the intor priority date and not in conflict with cited to understand the principle or tinvention  *X* document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot when the dotal and the conflict of particular relevance; the type document of particular relevance; the type document of particular relevance; the	n the application but leory underlying the claimed invention of be considered to ocument is taken alone
*O* docume	nor online special mason (as specified)  means  ant published prior to the international filling date but	cannot be considered to involve an in document is combined with one or ments, such combination being obvious in the art.	ventive step when the ore other such docu-
later ti	nan the priority date claimed	*&* document member of the same paten	
	actual completion of the international search  November 2003	Date of mailing of the International se	агсн героп
	melling address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentinan 2 NL - 2280 HV Ribswijk Tet. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018	Kempf, G	·

Internation pplication No PCT/EP 03/06715

	ion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Dologone to slaby Ma
	oman - overhein, min indicatori, mere appropriate, or the remoint passages	Relevant to claim No.
	US 4 252 124 A (MAURER HEINRICH ET AL) 24 February 1981 (1981-02-24) abstract; figure 1	1-17
		Committee of the Commit
		Commence of the commence of th
,		
	· ! ·	
		,
1		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No PCT/EP 03/06715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10004583	A 16-08-200	1 DE 10004583 / BR 0107991 / WO 0157507 / EP 1252504 / JP 2003524159 / US 2003057952 /	A 29-10-2002 A2 09-08-2001 A2 30-10-2002 T 12-08-2003
EP 0247535	A 02-12-198	7 DE 3617479 / DE 3704714 / AT 80733 DE 3781718 I EP 0247535 / ES 2034985	A1 25-08-1988 T 15-10-1992 D1 22-10-1992 A2 02-12-1987
US 4783250	A 08-11-198	8 NONE	
US 4252124	A 24-02-198	1 CH 610665 A DE 2710280 A FR 2344013 A GB 1527334 A JP 52110690 A NL 7700572 A	A1 15-09-1977 A1 07-10-1977 A 04-10-1978 A 16-09-1977

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internations Aktenzelchen

PCT/EP 03/06715 A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 G01N27/30 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 GO1N Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evil, verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie\* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. DE 100 04 583 A (TESTO GMBH & CO KG) 16. August 2001 (2001-08-16) Α 1-17 in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 29 -Spalte 4, Zeile 62; Abbildung 1 EP 0 247 535 A (HAAF DIETER ; RUSSEL Α 1-17 THIMOTY H (DE)) 2. Dezember 1987 (1987-12-02) Zusammenfassung Seite 5, Zeile 17 - Zeile 35; Abbildung 1 Α US 4 783 250 A (PONS B STANLEY ET AL) 1-17 8. November 1988 (1988-11-08) Zusammenfassung Spalte 7, Zeile 47 -Spalte 8, Zeile 18; Abbildung 1 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen X Slehe Anhang Patentfamilie T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffenlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung, nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröflentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist ausceführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Aussteltung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmektedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts 7. November 2003 13/11/2003 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevolimächtigter Bedlensteter Europäisches Patentarnt, P.B. 5818 Patentlaan 2 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016 Kempf, G

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation Aktenzeichen
PCT/EP 03/06715

Cleartest		03/06/15
Kategorie*	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
Ą	US 4 252 124 A (MAURER HEINRICH ET AL) 24. Februar 1981 (1981-02-24) Zusammenfassung; Abbildung 1	1-17
	·	
	·	
	· C	
•		

## INTERNATIONALER CHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzeichen PCT/EP 03/06715

	echerchenbericht des Patentdokume	лt	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE	10004583	A	16-08-2001	DE BR WO EP JP US		A A2 A2 T	16-08-2001 29-10-2002 09-08-2001 30-10-2002 12-08-2003 27-03-2003
EP	0247535	A	02-12-1987	DE DE AT DE EP ES	3617479 3704714 80733 3781718 0247535 2034985	A1 T D1 A2	26-11-1987 25-08-1988 15-10-1992 22-10-1992 02-12-1987 16-04-1993
US	4783250	A	08-11-1988	KEI	VE		
US	4252124	A	24-02-1981	CH DE FR GB JP NL	610665 2710280 2344013 1527334 52110690 7700572	A1 A1 A	30-04-1979 15-09-1977 07-10-1977 04-10-1978 16-09-1977 14-09-1977

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☐ FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потить

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.